

明 細 書

内包フラーレン誘導体、プロトン伝導体、及び、燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、水素、又は、メタノールなどの炭化水素化合物を燃料として用いる固体高分子型燃料電池、及び、固体高分子型燃料電池を構成する電解質膜の材料となるプロトン伝導体に関する。

さらに、本発明は、水素、又は、メタンなどの炭化水素化合物を検知するガス検知器、及び、ガス検知器を構成する電解質膜の材料となるプロトン伝導体に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1:特開2002-216803

特許文献2:特開2002-193861

非特許文献1:別冊日経サイエンス138「ここまで来たナノテク」p.31

非特許文献2:Paul R.Birkett et al., Nature 1992,357,479 資源枯渇や大気汚染などの問題を抱える石油エネルギーに代わるクリーンなエネルギー源として、太陽発電や風力発電などの代替エネルギーの利用が進められている。しかし、これらの発電方式だけでは電気エネルギーを直接保存することができないため、発電した電気で水を電気分解し水素を発生させ、燃料電池を用い必要な時に水素を燃料として発電を行う方式が次世代のエネルギー供給方式として期待され、電気自動車、家庭用発電装置、携帯機器向け小型燃料電池などの応用分野で研究開発が進められている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 燃料電池を構成する電解質膜は、水素イオン(プロトン)を負極(アノード)から正極(カソード)に伝導する物質からなり、電極材料とともに燃料電池の性能向上にとって重要な材料である。現在、実用化されているフッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に対し、加湿が不要、薄膜化が可能、動作温度範囲が広いなどの特徴を持つ空のフラーレンからなる電解質膜の開発が進められているが、フッ素樹脂系の膜に比べプロト

ンの伝導度が2桁ほど低く、電池の内部抵抗が大きくなるため、大電流を取り出す時に起電力が低下するという問題があった。(非特許文献1)

[0004] 図7(a)及び(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、たとえば、60個の炭素原子が籠状に結合した C_{60} に対し、プロトン解離性基として、たとえば、OHで化学修飾したフラーレン誘導体である。便宜上、フラーレン分子は円で表示するものとする。(b)は、(a)に示すフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体(電解質膜)である。(特許文献1)

[0005] 図8(a)乃至(d)は、図7に示す従来のフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。図8において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、電解質膜にプロトン伝導性がある場合には、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。しかし、図7(b)に示すように、従来の空のフラーレンにOH基を付加したプロトン伝導体では、プロトン解離性基を構成する水素原子が正イオンになると、プロトン解離性基を構成する酸素原子が負電荷を持つため、プロトンと酸素原子の間に引力が働き、プロトンが解離しにくくなり、そのためプロトン伝導度が十分高くないという問題があった。

[0006] 図9(a)、(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。電子吸引性基は、図9においては、-Zで表されているが、具体的には、たとえば、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-COOR$ などが用いられる。(特許文献1)

[0007] 図9に示す電子吸引性基を付加したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体では、プロトン解離性基における水素原子がプロトンになる時に、水素原子の電子が、電子吸引性基に吸引されるため、プロトンは解離しやすくなるが、解離したプロトンが電子吸引性基の負電荷による引力を受けるため、プロトンの移動度が十分大きくならず

、そのため、やはり、プロトン伝導度が高くないという問題があった。

課題を解決するための手段

[0008] 燃料電池を構成する電解質膜の材料として、プロトン伝導度の大きい内包フラーレン誘導体や内包フラーレンを含むプロトン伝導体を用いることにした。

[0009] 本発明(1)は、電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性の基により化学修飾した内包フラーレン誘導体である。

[0010] 本発明(2)は、前記プロトン解離性の基が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ の群より選ばれた基である、前記発明(1)の内包フラーレン誘導体である。

[0011] 本発明(3)は、前記発明(1)又は前記発明(2)の内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体である。

[0012] 本発明(4)は、電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体である。

[0013] 本発明(5)は、前記発明(3)の内包フラーレン誘導体を重合化した重合内包フラーレン誘導体、又は、前記発明(4)の内包フラーレンを重合化した重合内包フラーレンからなるプロトン伝導体である

[0014] 本発明(6)は、燃料電極と、前記発明(3)乃至前記発明(5)のプロトン伝導体を含む電解質膜と、空気電極とを積層して構成される燃料電池である。

[0015] 本発明(7)は、アノード触媒と、前記発明(3)乃至前記発明(5)のプロトン伝導体を含む電解質膜と、カソード触媒とを積層して構成されるガス検知部を有するガス検知器である。

[0016] 本発明(8)は、前記発明(7)のガス検知器を使用して、水素又は炭化水素のガス濃度の測定を行うガス検知方法である。

[0017] 本発明(9)は、アノード触媒と、前記発明(3)乃至前記発明(5)のプロトン伝導体を含む電解質膜と、カソード触媒とを積層して構成されるガス検知部を有するリーク検知器である。

[0018] 本発明(10)は、水素をプローブガスとし、前記発明(9)のリーク検知器を使用して、検査対象装置におけるリークの有無の確認、リーク箇所の特定制を行うリーク検知方

法である。

発明の効果

[0019] (1)電気陰性度が3以上の原子を内包した内包フラーレンを、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ などのプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、内包原子がプロトン解離性基から電子を吸引するためプロトンが解離しやすく、負電荷となった内包原子がフラーレンの籠の中に閉じ込められているため、プロトンに対する引力が小さい。そのため、解離したプロトンが自由に電解質膜の中を移動でき、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

(2)電気陰性度が1以下の原子を内包した内包フラーレンからなるプロトン伝導体は、内包原子がフラーレンの籠に対し電子を与えて正イオンになる。フラーレンの籠は受け取った電子により負に帯電するが、電子が特定の炭素原子に局在しないために、フラーレンの籠はプロトンに対し、比較的弱い引力を作用させる。そのため、プロトンはプロトン伝導体が密に詰まった電解質膜の中を小さい熱エネルギーで自由に移動できる。そのため、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

(3)本発明の内包フラーレン又は内包フラーレン誘導体を重合させた重合内包フラーレン又は重合内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、機械的強度に優れている。

(4)本発明のプロトン伝導体による電解質膜を用いた燃料電池は、フッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に比べ、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いという特徴を持つだけでなく、プロトンの伝導度が高いので燃料電池の内部抵抗が小さく、大電流を取り出しても起電力の低下が小さい。

(5)本発明のプロトン伝導体を含む電解質を用いたガス検知器によれば、水素や炭化水素の高感度の濃度測定が可能である。

(6)本発明のプロトン伝導体を含む電解質膜を用いたリーク検知器によれば、例えば、水素をプローブガスとして、真空装置やガス器具の高感度のリーク検出が可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。

[図2]水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

[図3](a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[図4](a)乃至(d)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。

[図5](a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[図6](a)乃至(d)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

[図7](a)及び(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[図8](a)乃至(d)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導を説明するための図である。

[図9](a)及び(b)は、従来の空のフラーレンをプロトン解離性基と電子吸引性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[図10](a)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンを芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾し、さらに、芳香族基を介して互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[図11](a)乃至(c)は、それぞれ、改質メタン型、改質メタノール型、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。

[図12](a)は、接触電離プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図であり、(b)は、高周波誘導プラズマ方式の内包フラーレン製造装置の断面図である。

[図13](a)は、本発明のガス検知器のガス検知部における断面図である。(b)、(c)は、

それぞれ、本発明のガス検知器の第一実施例、及び、第二実施例の外観図である。

[図14](a)は、本発明のリーク検知器による真空装置のリーク検出を説明する斜視図であり、(b)は、本発明のリーク検知器によるガス器具のリーク検出を説明する斜視図である。

[図15](a)は、本発明のガス検知器を使用したプローブガス吹き付け法による真空装置のリーク検出を説明するための図であり、(b)は、本発明のガス検知器を使用した内圧法によるリーク検出を説明するための図である。

[図16]従来のヘリウムリーク検知器の構成を説明するためのブロック図である。

符号の説明

- [0021] 1、7 セパレータ
2、6 多孔質支持体
3 アノード触媒
4 高分子電解質膜
5 カソード触媒
11、21 内包フラーレン製造装置
12、22 電磁コイル
13 ホットプレート
14 内包原子蒸発用オープン
15、25 フラーレン昇華用オープン
16、26 再昇華用円筒
17、27 堆積基板
18、19、28、29 真空ポンプ
23 内包原子ガス導入管
24 高周波誘導コイル
30 グリッド電極
51 ガス検出孔
52 空気供給孔
53、57 多孔質支持体

- 54 アノード触媒
- 55 高分子電解質膜
- 56 カソード触媒
- 58 アノード配線
- 59 カソード配線
- 60、64 ガス検知器
- 61、66 ガス検知部
- 62、67 表示部
- 63、68 操作スイッチ
- 65 フランジ
- 71 真空装置
- 72、74 リーク検知器
- 73 ガス器具
- 81、88 真空装置(被検査系)
- 82 排気用配管
- 83 真空ポンプ
- 84 フランジ
- 85、89 リーク検知器
- 86 プローブガス吹き付け装置
- 87 プローブガス供給配管
- 101 リーク検知器
- 102 配管
- 103 バルブ
- 104 リークバルブ
- 105 真空装置(被検査系)
- 106 ロータリーポンプ
- 107 真空計
- 108 拡散ポンプ

109 イオン源

110 分析管

111 イオンコレクター

112 増幅器

113 電源

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明に係る各用語の意義について明らかにすると共に、本発明の最良形態について説明する。

[0023] 「フラーレン」とは、 C_n ($n=60, 70, 76, 78, \dots$) で示される炭素原子が籠状に結合した中空の炭素クラスター物質であり、例えば、 C_{60} や C_{70} を挙げることができる。「フラーレン」の定義として、純度の高い単量体のフラーレンだけでなく、「混合フラーレン」や「フラーレン結合体」も含むものとする。

「混合フラーレン」とは、種類の異なる複数のフラーレンが混合した炭素クラスター物質のことである。抵抗加熱法やアーク放電法でフラーレンを製造する場合、生成されたフラーレンの中で、重量比にして、70〜85%が C_{60} 、10〜15%が C_{70} 、残りが C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} などの高次フラーレンとなる。燃焼法によるフラーレンの製造においても、 C_{60} 、 C_{70} の重量比は高次フラーレンよりも大きい。従って、 C_{60} 、 C_{70} は、他の高次フラーレンと比較して入手が容易でかつ安価である。 C_{60} や C_{70} などの単離されたフラーレンだけでなく、 C_{60} と C_{70} を混合した混合フラーレンも、フロンティアカーボンなどから入手することが可能である。

「フラーレン結合体」とは、フラーレンジイマーやフラーレントリマーなどのように、複数のフラーレンが結合した炭素クラスター物質のことである。

[0024] 「原子内包」とは、籠状のフラーレン分子の中空部に炭素以外の原子を閉じ込めた状態として定義される。内包される原子の数は、一個でもよいし、複数個でもよい。

「空のフラーレン」とは、籠状のフラーレン分子の中空部に原子が内包されていないフラーレンのことである。

「内包フラーレン」とは、籠状のフラーレン分子の中空部に原子が内包されているフラーレンのことである。また、フラーレン結合体の場合、フラーレン結合体を構成する

すべてのフラーレン中に原子が内包されていなくともよい(例えばダイマーの場合、一方のフラーレンのみ原子が内包されている様子を挙げることができる)。

[0025] 「からなる」とは、「のみからなる」という概念と「含む」という概念を意味する。従って、例えば、本発明(3)に係るプロトン伝導体は、内包フラーレン誘導体以外の成分を含有していてもよい。

[0026] 「イオン化エネルギー」とは、中性の原子の最外殻電子に原子の外部からエネルギーを与えて自由電子にし、電子を奪われた原子を正イオンにするために必要なエネルギーのことである。イオン化エネルギーが大きい原子は正イオンになりにくい。

「電子親和力」とは、原子の空の電子軌道に自由電子が入り込んで、原子が負イオンになる時に放出されるエネルギーのことである。電子親和力が大きい原子は負イオンになりやすい。

イオン化エネルギー、電子親和力とも値(絶対値)が大きいことは、原子が負イオンになりやすいことを意味する。原子の負イオンになりやすさ(電子を引き付ける度合い)は「電気陰性度」と呼ばれ、イオン化エネルギーの絶対値と電子親和力の絶対値の平均値として定義される。

電気陰性度が3以上の原子としては、F、O、Cl、Nを挙げることもできる。また、電気陰性度が1以下の原子としては、Cs、Rb、K、Ba、Na、Sr、Ca、Liを挙げることもできる。

[0027] 「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基のことであり、例えば、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ を挙げることもできる。

「内包フラーレン誘導体」とは、プロトン解離性の基などの官能基により化学修飾した内包フラーレンのことである。

[0028] 「燃料電極」とは、燃料電池において、水素、炭化水素などの燃料を供給する側の電極のことである。電子が飛び出す側であることから、負極(アノード)とも呼ばれる。

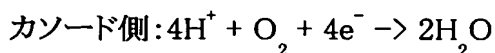
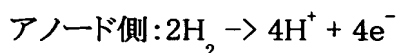
「空気電極」とは、燃料電池において、酸素、酸素を含む空気を供給する側の電極のことである。電子を受け取る側であることから、正極(カソード)とも呼ばれる。

[0029] (水素直接型燃料電池の発電原理)

図1は、固体高分子型燃料電池の単セル構造を示す斜視図である。プロトン伝導

性的高分子電解質膜4を、多孔質支持体2とアノード触媒3からなるアノード電極、及び、多孔質支持体6とカソード触媒5からなるカソード電極により挟んで、さらに、セパレータ1、7により多孔質支持体2、6を挟んで、燃料電池の単セルを構成する。燃料電池の理論的な起電力は1.23Vであり、より高い電圧を取り出す必要がある場合には、単セルを積層した燃料電池が使用される。電極には、例えば、白金などの貴金属電極触媒を高分散したカーボン担体を多孔質支持体表面にコーティングしたものをを用いる。

[0030] 図2は、水素直接型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。アノード側のセパレータに形成された溝部を通して水素を流し、カソード側のセパレータに形成された溝部を通して酸素、あるいは酸素を含む空気を流すと、次の反応が起こる。



アノード側で発生したプロトンは、プロトン伝導性の電解質膜を通してカソード側に移動し、同時にアノード側で発生した電子は、外部の回路を通してカソード側に流れる。

[0031] (プロトン伝導体)

本発明に係るプロトン伝導体は、プロトン伝導体を構成する内包フラーレン又は内包フラーレン誘導体の違いにより、複数の異なる構成をとることが可能である。以下、異なる構成をとった場合の具体例を、図を参照しながら説明する。

[0032] 第一具体例

図3(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が1以下の原子として、たとえば、アルカリ金属であるNaを内包した C_{60} の分子構造を示す図であり、籠状の C_{60} 分子の中に黒丸で示すNaが内包されている。便宜上、円で表した C_{60} の中に黒丸で表したNaが入った記号で表示することにする。フラーレン分子は、電気陰性度が1以下の原子からは容易に電子を奪い、電気陰性度が3以上の原子に対しては容易に電子を与える性質があることが知られている。従って、内包原子であるNaは

、電気陰性度が小さいので、 C_{60} に電子を与え正に帯電し、 C_{60} は奪った電子により負に帯電し、負電荷は C_{60} を構成する炭素原子の中で特定の原子に局在することなく、籠状の C_{60} 上に比較的広い範囲で存在する。

[0033] 図3(b)は、Na内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。また、図4(a)乃至(d)は、本発明のNa内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図4において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。電解質中を移動するプロトンは、内包フラーレンの籠上の負電荷に付着するが、プロトンとフラーレン籠の負電荷の引力が弱いので、プロトンは容易に近傍のフラーレン籠に移動することができる。そのため、本発明のフラーレン誘導体による電解質膜は、プロトンの伝導度が高い。

[0034] 本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包したフラーレンによるプロトン伝導体の具体例としては、Na内包 C_{60} を使用した例について説明を行ったが、他の電気陰性度が1以下の原子、例えば、Cs、Rb、K、Ba、Sr、Ca、またはLiを内包した内包フラーレンについても、Na内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、 C_{60} に限らず、他のフラーレン分子 C_n ($n=70, 76, 78, \dots$)を用いた場合でも C_{60} と同様の効果が得られる。

[0035] 第二具体例

図5(a)及び(b)は、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。(a)は、電気陰性度が3以上の原子として、たとえば、Fを内包した C_{60} を2個の-OHで化学修飾した分子の構造を示す図であり、籠状の C_{60} 分子の中に白丸で示すFが内包されている。便宜上、円で表した C_{60} の中に白丸で表したFが入った記号で表示することにする。内包原子であるFは、電気陰性度が大きいので、

-OHの水素原子から電子を奪い負に帯電し、水素原子は電子を奪われてプロトンになる。

[0036] 図5(b)は、F内包フラーレンが密に詰まった材料からなる電解質膜である。また、図6(a)乃至(d)は、本発明のプロトン解離性基により化学修飾したF内包フラーレンによるプロトン伝導を説明するための図である。図6において、燃料電池は、アノードとカソードの間に電解質膜を配置して構成され、アノード側に水素を供給し、カソード側に酸素、あるいは酸素を含む空気を供給する。アノード側では、水素がアノードにおける触媒の作用によりプロトンに変化し、カソード側では、酸素がプロトンと結合して水に変化するという反応が進行する。そのため、アノード側のプロトン濃度が増加し、カソード側のプロトン濃度が減少するため、拡散によるアノードからカソードへのプロトンの移動が起きる。

[0037] 電解質膜を構成するフラーレン誘導体は、それぞれ、解離しやすいプロトンを持っている。カソードに近いフラーレン誘導体からプロトンが消費され、プロトンを奪われたフラーレン誘導体には、近接するフラーレン誘導体からプロトンが供給されるので、アノード側からカソード側へのプロトンの移動が生じる。プロトンに引力を及ぼし、プロトンの移動を妨げる負電荷は、フラーレンの籠の中に閉じ込められているので、プロトンに対し、強い引力を作用させることはない。そのため、本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性基で化学修飾したフラーレン誘導体による電解質膜も、プロトンの伝導度を高くすることができる。

[0038] 本発明の電気陰性度が3以上の原子を内包したフラーレンをプロトン解離性基により化学修飾したフラーレン誘導体によるプロトン伝導体の具体例としては、F内包 C_{60} (OH)₂を使用した例について説明を行ったが、他の電気陰性度が3以上の原子、例えば、O、Cl、またはNを内包した内包フラーレンについても、F内包の場合と同様に、プロトン伝導度が向上するという効果が得られる。また、フラーレン分子に関しても、 C_{60} に限らず、他のフラーレン分子 C_n ($n=70, 76, 78\cdots$)を用いた場合でも C_{60} と同様の効果が得られる。さらに、プロトン解離性基については、-OHに限らず、-OH、-OSO₃H、-COOH、-SO₃H、及び、-OPO(OH)₂を用いても、プロトン伝導度向上の効果が得られる。

[0039] 第三具体例

プロトン伝導体として機能するフラーレン誘導体としては、密に詰まった固体構造を有することがプロトンの伝導にとっては好ましい。図10(a)は、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、本発明の電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンを互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図であり、(b)は、本発明のプロトン解離性基で化学修飾した電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンを、2個のベンゼン環からなる芳香族基により、互いに結合した重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を説明するための図である。

[0040] 重合化内包フラーレンの製造方法は、最初に、内包フラーレンとハロゲン原子の反応によりハロゲン化内包フラーレンを製造する。例えば、Na内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成する。生成した臭化内包フラーレンを、ルイス酸触媒の存在下、一般式 $\text{Ar}^1-(\text{CH}_2)_n-\text{Ar}^2$ (但し、 n は0〜5から選ばれる整数であり、 Ar^1 及び Ar^2 は互いに同一の、もしくは、異なる置換又は無置換のアリール基である。)

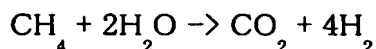
で表される芳香族基と置換反応させることにより、内包フラーレンを構成する炭素原子を芳香族基で結合した重合化内包フラーレン誘導体を生成する。(特許文献2)

[0041] なお、図10(a)及び(b)では、内包フラーレン誘導体が二次元的に結合した重合化内包フラーレン誘導体が見られているが、三次元的に内包フラーレンが結合されている重合化内包フラーレン誘導体を用いてもよい。重合化せずに密に形成した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体に比べ、重合化内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、フラーレン分子間を芳香族基で結合して重合体化しているので、プロトン伝導の移送サイトの位置及び個数を良好に制御しつつ、より機械的強度の強い薄膜を作製することが可能である。

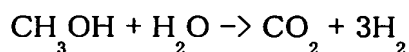
[0042] (他方式の燃料電池の発電原理)

図11(a)は、改質メタン型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。燃料電池の燃料としては、水素以外にもメタンなどの炭化水素ガスを燃料とする燃料電池が知られている。改良メタン型の燃料電池においては、改質器を使

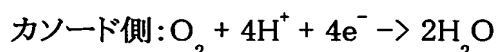
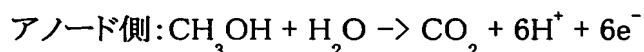
用して以下の反応によりメタンから水素を取り出している。



- [0043] 図11(b)は、改質メタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノールは液体であるため、気体である水素にくらべエネルギー密度が大きく、貯蔵が容易である。メタノールから改質器を使用して水素を取り出し、水素直接型燃料電池に供給する発電方式も知られている。改質器において、以下の反応によりメタノールから水素を取り出している。



- [0044] 図11(c)は、ダイレクトメタノール型の固体高分子型燃料電池の発電方式を説明するための図である。メタノール改質型燃料電池は、改質器の分だけ燃料電池が大きくなるため、電池用スペースに限りがある車載用、携帯機器用の燃料電池では、不利である。そのため、メタノールを直接燃料として用いるダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)の開発も進んでいる。ダイレクトメタノール型燃料電池の各電極での反応は以下の通りである。



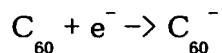
- [0045] 以上のように、燃料電池には、水素直接型以外にも、さまざまな燃料を使用する燃料電池があるが、本発明のプロトン伝導体からなる電解質膜をいずれの方式の燃料電池に使用した場合でも、電解質膜において起きているのはプロトンの移動であるため、水素直接型燃料電池において得られる効果が他の方式の燃料電池でも得られることは明らかである。

- [0046] (内包フラーレンの製造方法)

第一具体例

フラーレンに電気陰性度が1以下の原子として、例えば、アルカリ金属を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中で加熱したホットプレートに対し金属蒸気を噴射して接触電離プラズマを発生させ、発生した金属プラズマ流にフラーレン蒸気を噴射し、プラズマ流の下流に配置した堆積基板に内包フラーレンを堆積させる方法が知られている。

[0047] プラズマを利用した内包フラーレンの製造装置は、図12に示すように、真空容器と、内包対象原子のプラズマ流を形成するための手段と、プラズマ流にフラーレンを導入するための手段と、プラズマ流の下流に配置した堆積基板17とを有している。アルカリ金属のプラズマ流の形成手段は、ホットプレート13とアルカリ金属の蒸発用オープン14とから構成されている。蒸発オープン14から内包対象原子であるアルカリ金属を噴射すると、接触電離によってプラズマが生成する。生成したプラズマは電磁コイル12により形成された均一磁場($B=2\sim 7\text{kG}$)に沿って真空容器11内の軸方向に閉じ込められ、ホットプレート13から堆積基板17に向かって流れるプラズマ流となる。フラーレンを導入するための手段は、フラーレン昇華用オープン15、再昇華円筒16とから構成されている。再昇華円筒16において、フラーレン昇華用オープン15から昇華した C_{60} などのフラーレン蒸気をプラズマ流に噴射すると、電子親和力が大きい C_{60} にプラズマ流を構成する電子が付着して C_{60}^- の負イオンが発生する。その結果、アルカリ金属として、例えば、ナトリウムを用いた場合に、



の反応により、プラズマ流は、アルカリ金属正イオン、フラーレン負イオン、及び、残留電子が混在するプラズマ流となる。このようなプラズマ流の下流に堆積基板17を配置し、堆積基板17に正のバイアス電圧を印加すると、質量の小さいアルカリ金属正イオンが減速され、質量の大きいフラーレン負イオンが加速されることでアルカリ金属正イオンとフラーレン負イオンの相互作用が大きくなり、内包化が起りやすくなり、堆積基板上に内包フラーレンが堆積する。

[0048] 第二具体例

フラーレンに電気陰性度が3以上の原子として、例えば、フッ素を内包する内包フラーレンの製造方法としては、真空室中に CF_4 などの原料ガスを導入し、真空室周囲に配置した高周波誘導コイル24に交流電流を流すことにより、前記原料ガスを構成する粒子を励起し、 CF_3^+ 、 F^- などのイオンや電子からなるプラズマを発生させる高周波誘導プラズマ方式が知られている。

[0049] 生成したプラズマは電磁コイル22により形成された均一磁場($B=2\sim 7\text{kG}$)に沿っ

て真空容器21内の軸方向に閉じ込められ、プラズマ発生部から堆積基板27に向かって流れるプラズマ流となる。プラズマ流が通るグリッド電極30に正のバイアス電圧を印加することにより、電子やフッ素イオンなどの負電荷のみを選択的に通過させる。また、グリッド電極により加速された電子は10eV以上のエネルギーを持ち、フラーレン昇華用オープン25から噴射されるフラーレン分子に衝突することにより、フラーレン分子から電子を奪うことでフラーレンの正イオン C_{60}^{+} を発生させる。プラズマを構成する C_{60}^{+} と F^{-} は反応してフッ素内包フラーレンとなり堆積基板27上に堆積する。

[0050] (プロトン伝導体の製造方法(プロトン解離性基の付加))

プロトン解離性基として、たとえば、 $-OH$ をフッ素内包フラーレンに付加する方法は、例えば、非特許文献2に開示されている。フッ素内包フラーレンと臭素を四塩化炭素中で反応させて、臭化内包フラーレンを生成する。得られた臭化内包フラーレンを o -ジクロロベンゼンにルイス酸触媒として $AlCl_3$ を添加した不活性な溶媒中、室温下で水酸化物($NaOH$)と反応させて、 $F @ C_{60}(OH)_2$ を生成する。

[0051] (ガス検知器)

本発明のプロトン伝導体の応用は、燃料電池に限定されるものではない。本発明のプロトン伝導体をアノード触媒とカソード触媒により挟んだ積層膜に対し、水素ガスをアノード触媒に供給すると、プロトン伝導体に対して多くのプロトンが供給されるため、アノード触媒、及び、カソード触媒にそれぞれ接続したアノード電極とカソード電極間の抵抗値が小さくなる。アノード電極とカソード電極に電圧を引加し、積層膜を流れる電流を検出することにより、ガス濃度が高いと電流値が大きくなり、ガス濃度が低いと電流値が小さくなることから、本発明のプロトン伝導体からなる積層膜をガス検知器に応用すれば、極めて、簡単な構造で高感度の水素センサーを作製することができる。検知対象のガスとしては、水素に限らず、メタン、メタノール、エタノールなどの炭化水素ガスについても、必要に応じ改質器を使用することにより、水素と同様に検知することが可能である。

[0052] 図13(a)は、本発明のプロトン伝導体を用いた水素ガス検知器のガス検知部における断面図である。プロトン伝導体として機能する高分子電解質膜55を、アノード触媒54、カソード触媒56で挟み、さらに、その外側に多孔質支持体53、57を配置した積

層膜を、例えば、円筒状の管の中に配置する。積層膜の位置は、アノード触媒54、及び、多孔質支持体53が前記管の一方の開口部51に向き、カソード触媒56、多孔質支持体57が前記管のもう一方の開口部52に向くように配置する。多孔質支持体57の側の開口部52からは、酸素を含む空気が供給されるようにし、多孔質支持体53の側の開口部51からは、検知対象の気体が供給されるようにする。前記管の形状は、円筒に限らず、任意の形状とすることが可能である。アノード触媒54、カソード触媒56に電極をとりつけ、各触媒と電氣的に接続したアノード配線58、カソード配線59を引き出す。各配線を介して電圧を印加し、高分子電解質膜55に流れる電流を測定する。

- [0053] 水素ガスが開口部51を介し多孔質支持体53に供給されない状態では、高分子電解質膜55に供給されるプロトンの数が少なく、従って、電荷を運ぶキャリアが少ないので、配線58、59の間の抵抗値は大きい。一方、水素ガスが多孔質支持体53に供給されると、高分子電解質膜55に供給されるプロトンの数が増えるので、配線58、59の間の抵抗値が小さくなる。水素ガス濃度に応じて、該抵抗値が変化するので、水素ガスの有無の検知だけでなく、水素ガスの濃度を測定することも可能である。
- [0054] また、燃料電池と同様に、改質器を使用して、炭化水素ガスから水素ガスを生成する、あるいは、DMFCのように炭化水素ガスから直接プロトンを発生させることも可能である。従って、本発明のプロトン伝導体を使用することにより、水素ガスの検出だけでなく、メタン、メタノール、エタノールなどの炭化水素ガスの検知や濃度測定を行うことも可能である。
- [0055] 図13(b)は、本発明のプロトン伝導体を使用したガス検知器の一実施例の外観図である。ガス検知部61は円筒の先端に配置されている。ガスセンサーとして機能する積層膜を流れる電流値、あるいは、電流値をデータ処理した信号により表示部62によりガス濃度を表示する。図13(b)では、ガス濃度をアナログ表示しているが、デジタル信号変換回路を用いて信号処理を行い、デジタル表示することも可能である。
- [0056] 図13(c)は、本発明のプロトン伝導体を使用したガス検知器の他の実施例の外観図である。ガス検知部66の先にフランジ65が取り付けられており、真空装置に固定してガス濃度を測定することが可能である。

[0057] (リーク検知器)

本発明のプロトン伝導体を用いた水素センサーにより、水素をプローブガスとして使用して、真空装置のリーク検出を行うことが可能である。また、本発明のプロトン伝導体を用いたガス検知器は、水素だけでなく、メタンやエタノールなどの炭化水素の検出も可能である。従って、本発明のガス検知器を、都市ガスやプロパンガスを使用したガス器具のリーク検出や、飲酒運転摘発のための、運転手による飲酒有無の調査にも使用することが可能である。この場合にも、本発明のガス検知器は、検知器の製造コスト低減、小型化、軽量化、ガス検出感度の向上に効果がある。

[0058] (従来のリーク検知器)

図16は、従来のヘリウムリーク検知器の構成を説明するためのブロック図である。被検査系である真空装置105は、配管102、バルブ103を介してロータリーポンプ106に接続されている。真空装置105とロータリーポンプ106の間に配置した配管に、リーク検知器101がフランジなどにより固定されている。リーク検知器101は、拡散ポンプ108、真空計107、質量分析装置から構成されている。質量分析装置は、イオン源109、分析管110、イオンコレクター111、増幅器112、電源113から構成されている。質量分析装置は、ヘリウムだけに選択的に検出感度を持つ検出器である。真空装置105の外部から、ヘリウムガスを吹き付け、リーク箇所があれば、そこから、真空装置内部、配管を通して質量分析装置にヘリウムが供給されるので、ヘリウムガスの検出を行うことで、真空装置のリークの有無がわかると同時に、リーク箇所も特定できる。しかし、ヘリウムが高価なガスであり、質量分析装置が複雑な装置であるため、より安価なプローブガスが使用できる小型、軽量のリーク検知器の開発が望まれていた。

[0059] (本発明に係るリーク検知器)

図14(a)は、真空装置のリーク検査に本発明のガス検知器を使用した実施例を説明する図である。真空装置の内部に水素を希釈したガスを導入し、真空装置の外部表面に沿ってガス検知器72を移動しながら、水素ガスのリークを検査することができる。

[0060] 図14(b)は、ガス器具のリーク検査に本発明のガス検知器を使用した実施例を説明する図である。ガス器具73の周辺でガス検知器74を移動しながら、メタンガスのリー

クを検査することができる。

[0061] 水素ガスを用いたリーク検査は、従来法であるヘリウムガスを用いたリーク検査に比べ、以下に述べる利点がある。

(1)ヘリウムに比べ安価な水素を使用できる。水素は、ヘリウム同様、空気中の含有量が小さいので、測定におけるバックグラウンドノイズが小さい。また、ヘリウム同様、分子直径が小さいので、微細なリーク箇所から侵入しやすい。そのため、高精度のリーク検出が可能である。

(2)複雑で高価な質量分析装置が不要である。小型、軽量で携帯性に優れ、安価なリーク検知器を製造することが可能である。リーク検知器が軽量であることから、真空装置にリーク検知器を固定し、真空装置の外部からプローブガスを吹き付けてリーク箇所を検出するプローブガス吹付け法だけでなく、真空装置内部にプローブガスを導入し、リーク検知器を装置外部表面で移動して、リーク箇所を検出する内圧法によるリーク検出を行うことも容易になる。

[0062] 図15(a)、(b)は、真空装置のリーク検査方法の原理を説明するための図である。図15(a)は、プローブガス吹付け法によるリーク検査を説明する図であり、図15(b)は、内圧法によるリーク検査を説明する図である。

[0063] プローブガス吹付け法では、図15(a)に示すように、真空装置、あるいは、高真空度の真空系などの被測定装置81をロータリーポンプ83により排気する。被測定装置81とロータリーポンプ83を接続する配管82に、フランジ84を介してガス検知器85を固定する。プローブガス吹付け装置86により、被測定装置81の表面に沿ってプローブガスである水素を吹付ける。プローブガスに含まれる水素の含有量は水素が爆発しない7%以下に調整する。被測定装置81にリークがあれば、ガス検知器85において、水素ガスの存在を検知できるので、リークの有無がわかり、同時に、リーク箇所の特定もできる。

[0064] 内圧法では、図15(b)に示すように、被測定装置88にプローブガスである水素を含むガスを配管87から供給する。被測定装置88にリークがあれば、被測定装置88の外部に水素ガスが漏れるので、ガス検知器89によりリークの有無がわかり、同時に、リーク箇所の特定もできる。

実施例

[0065] 以下、実施例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] 製造例1

(Li内包フラーレンの生成)

Liを内包した内包フラーレンの製造に、円筒形状のステンレス製容器の周囲に電磁コイルを配置した構造の、図12(a)に示す構成の製造装置を用いた。使用原料であるLiは、アルドリッチ製の同位体に関し未精製のLiを用い、また、使用原料であるC₆₀は、フロンティアカーボン製のC₆₀を用いた。真空容器を真空度 4.2×10^{-5} Paに排気し、電磁コイルにより、磁場強度0.2Tの磁界を発生させた。内包原子昇華オープンに固体状のLiを充填し、480℃の温度に加熱してLiを昇華させ、Li ガスを発生させた。発生したLi ガスを500℃に加熱したガス導入管を通して導入し、2500℃に加熱した熱電離プレートに噴射した。Li蒸気が熱電離プレート表面で電離し、Liの正イオンと電子からなるプラズマ流が発生し、発生したプラズマ流に、フラーレンオープンで610℃に加熱、昇華させたC₆₀ 蒸気を導入した。プラズマ流と接触する堆積基板に+10Vのバイアス電圧を印加し、堆積基板表面に内包フラーレンを含む薄膜を堆積した。約1時間の堆積を行い、厚さ0.9 μ mの薄膜が堆積した。

[0067] 製造例2

(Li内包フラーレンの単離、精製)

堆積した薄膜を堆積プレートから剥離し、粉末状にした薄膜を二硫化炭素からなる溶媒に溶解し、HPLCを用いてLiが内包されていないフラーレンとLi内包フラーレンを分離した。

[0068] 製造例3

(Li内包フラーレンからなるプロトン伝導体の生成)

次に、精製の純度が約90%のLi内包フラーレンの粉末を110mg使用し、直径20mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスでプレス圧力6トン/cm²で行った。その結果、Li内包フラーレンの粉末は、バインダー樹脂などを含まないにもかかわらず容易にペレット化することができた。ペレット厚は約400 μ mであった。

[0069] 製造例4

(重合化Li内包フラーレンの生成)

製造例5で得られたLi内包フラーレン50mgを溶解した60mlのオルトジクロロベンゼン(ODCB)中に、ヨウ素-臭化物150mgを含むODCB溶液5mlを添加した。この混合液を攪拌し、室温で3日間放置した。次に、減圧下で残渣物60mgを残すように溶媒及びヨウ素を除去した。生成物をペンタンで洗浄し、洗浄後60℃まで加熱した。圧力を0.1mmHgまで減圧して5時間60℃に保持して、 $\text{Li}@\text{C}_{60}\text{Br}_6$ を得た。

次に、生成した臭化Li内包フラーレンを、フェノール($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)及びビニフェルとルイス酸触媒(AlCl_3)の存在下、ODCB中で反応させ、Li内包フラーレン $\text{Li}@\text{C}_{60}$ を単位モノマーとし、これがビフェニル基で結合されたポリマーを生成した。生成した重合Li内包フラーレンをペレット化し、厚さ約400 μm のペレットを作製した。

[0070] 燃料電池の作製

比較のため、フラーレン C_{60} に発煙硫酸を加え、更に加水分解して、フラレノール $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ を生成した。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ は空のフラーレンにプロトン解離性基OHを付加した従来のプロトン伝導体に相当する。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ の粉末を110mg使用し、直径20mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスでプレス圧力6トン/ cm^2 で行った。

作製したLi内包フラーレン、重合Li内包フラーレン、フラレノールからなる3種類のペレットを、それぞれ、アノード電極とカソード電極により挟んで、直径20mmの円形の燃料電池セルを作製し、セル名をそれぞれセル1、セル2、セル3とした。アノード電極とカソード電極としては、白金触媒を高分散したカーボン担体を多孔質支持体表面にコーティングしたものをを用いた。

[0071] 起電力の出力電流依存性の測定

セル1、セル2、セル3のそれぞれについて、燃料電池セルを16個並列に接続した燃料電池を5個作製した。燃料電極側に一定流量の水素ガスを供給し、空気電極側を大気に接触させて、発電を行い、燃料電池から取り出す出力電流を0～10Aと変化させて、起電力の変化を調べた。測定は、各セルの5個の燃料電池について行い、測定データの平均値をとった。以下に示す測定データは、出力電流0におけるセル1の平均起電力を1とした時の、各セルの平均起電力の相対値である。Li内包フラーレ

ン、重合Li内包フラーレンからなる電解質膜を用いた燃料電池は、空のフラーレンからなる電解質膜を用いた燃料電池よりも出力電流を取り出したときの電圧降下が小さいことがわかった。

平均起電力

セル名	電解質膜材料	出力電流		
		0(A)	5	10
セル1	Li内包フラーレン	1	0.79	0.63
セル2	重合Li内包フラーレン	1.02	0.81	0.62
セル3	フラレノール	0.99	0.65	0.49

産業上の利用可能性

[0072] (1)電気陰性度が3以上の原子を内包した内包フラーレンを、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ などのプロトン解離性基で化学修飾した内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、内包原子がプロトン解離性基から電子を吸引するためプロトンが解離しやすく、負電荷となった内包原子がフラーレンの籠の中に閉じ込められているため、プロトンに対する引力が小さい。そのため、解離したプロトンが自由に電解質膜の中を移動でき、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

(2)電気陰性度が1以下の原子を内包した内包フラーレンからなるプロトン伝導体は、内包原子がフラーレンの籠に対し電子を与えて正イオンになる。フラーレンの籠は受け取った電子により負に帯電するが、電子が特定の炭素原子に局在しないために、フラーレンの籠はプロトンに対し、比較的弱い引力を作用させる。そのため、プロトンはプロトン伝導体が密に詰まった電解質膜の中を小さい熱エネルギーで自由に移動できる。そのため、電解質膜のプロトン伝導度が向上する。

(3)本発明の内包フラーレン又は内包フラーレン誘導体を重合させた重合内包フラーレン又は重合内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体は、機械的強度に優れている。

(4)本発明のプロトン伝導体による電解質膜を用いた燃料電池は、フッ素樹脂系の膜からなる電解質膜に比べ、加湿が不要、電解質膜の薄膜化が可能、動作温度範囲が広いという特徴を持つだけでなく、プロトンの伝導度が高いので燃料電池の内部

抵抗が小さく、大電流を取り出しても起電力の低下が小さい。

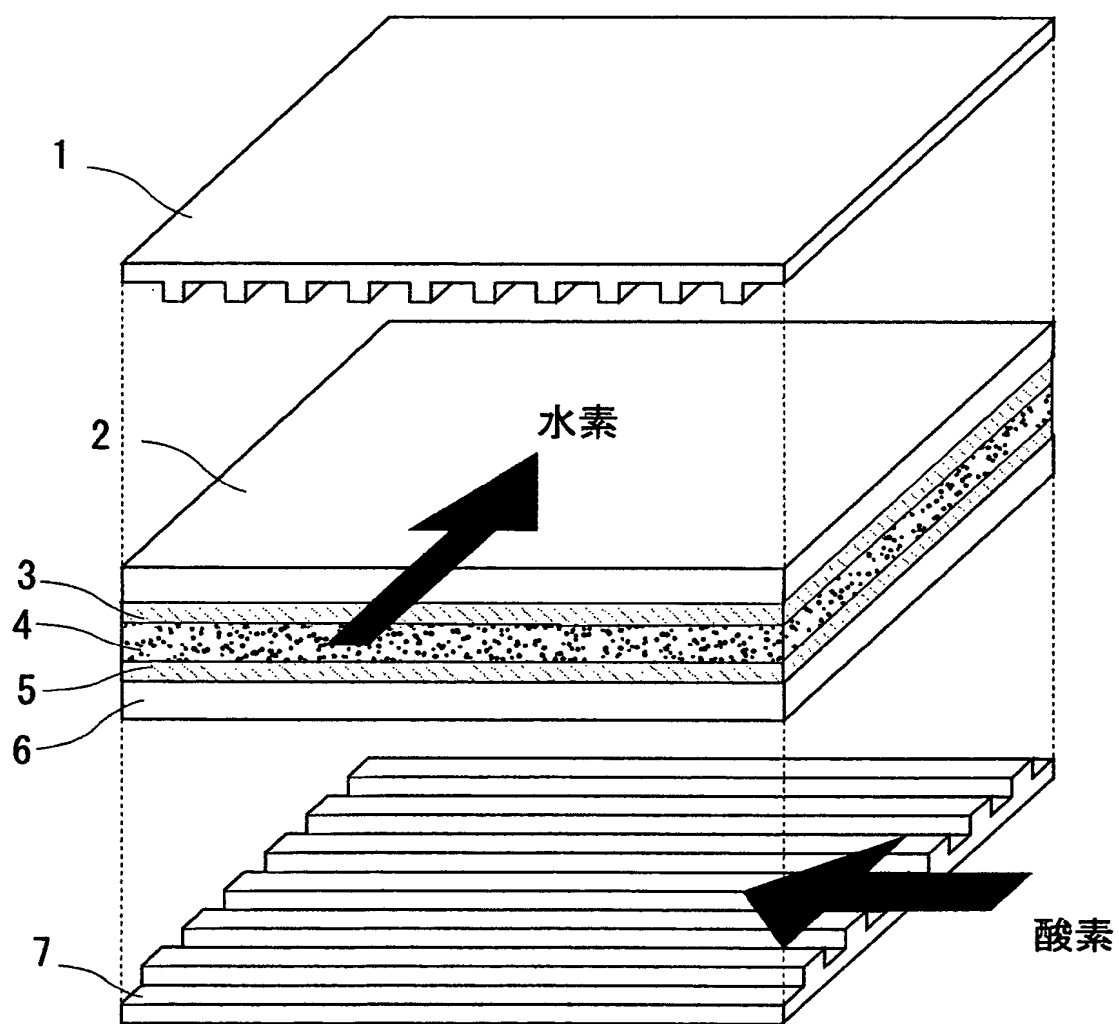
(5) 本発明のプロトン伝導体を含む電解質を用いたガス検知器によれば、水素や炭化水素の高感度の濃度測定が可能である。

(6) 本発明のプロトン伝導体を含む電解質膜を用いたリーク検知器によれば、例えば、水素をプローブガスとして、真空装置やガス器具の高感度のリーク検出が可能である。

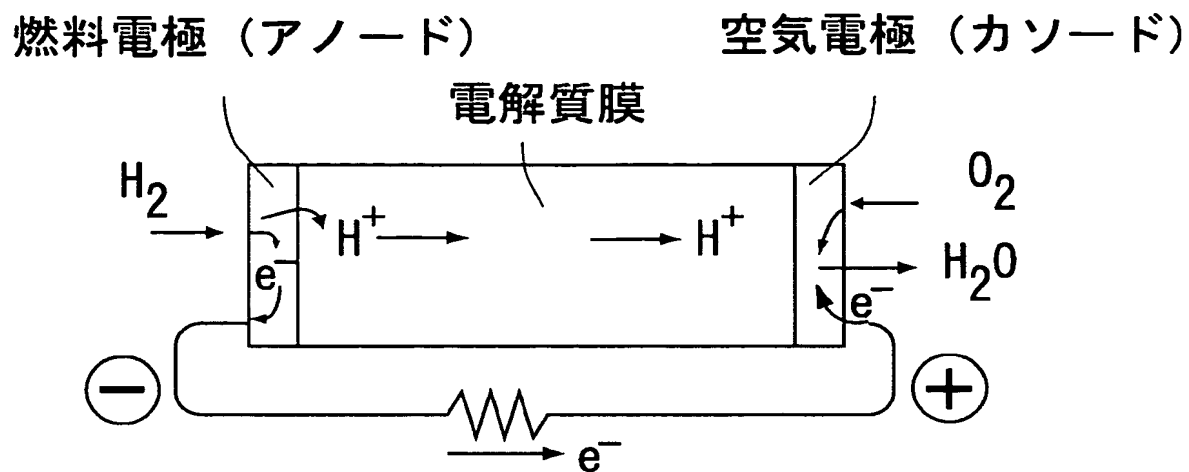
請求の範囲

- [1] 電気陰性度が3以上の原子を内包する内包フラーレンをプロトン解離性の基により化学修飾した内包フラーレン誘導体。
- [2] 前記プロトン解離性の基が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及び、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ の群より選ばれた基である、請求項1記載の内包フラーレン誘導体。
- [3] 請求項1又は2のいずれか1項記載の内包フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体。
- [4] 電気陰性度が1以下の原子を内包する内包フラーレンからなるプロトン伝導体。
- [5] 請求項3記載の内包フラーレン誘導体を重合化した重合内包フラーレン誘導体、又は、請求項4記載の内包フラーレンを重合化した重合内包フラーレンからなるプロトン伝導体
- [6] 燃料電極と、請求項3乃至5のいずれか1項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、空気電極とを積層して構成される燃料電池。
- [7] アノードと、請求項3乃至5のいずれか1項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、カソードとを積層して構成されるガス検知部を有するガス検知器。
- [8] 請求項7記載のガス検知器を使用して、水素又は炭化水素のガス濃度の測定を行うガス検知方法。
- [9] アノードと、請求項3乃至5のいずれか1項記載のプロトン伝導体を含む電解質膜と、カソードとを積層して構成されるガス検知部を有するリーク検知器。
- [10] 水素をプローブガスとし、請求項9項記載のリーク検知器を使用して、検査対象装置におけるリークの有無の確認、リーク箇所の特定制を行うリーク検知方法。

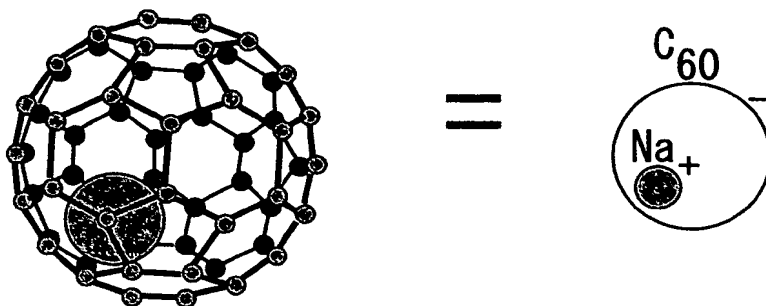
[図1]



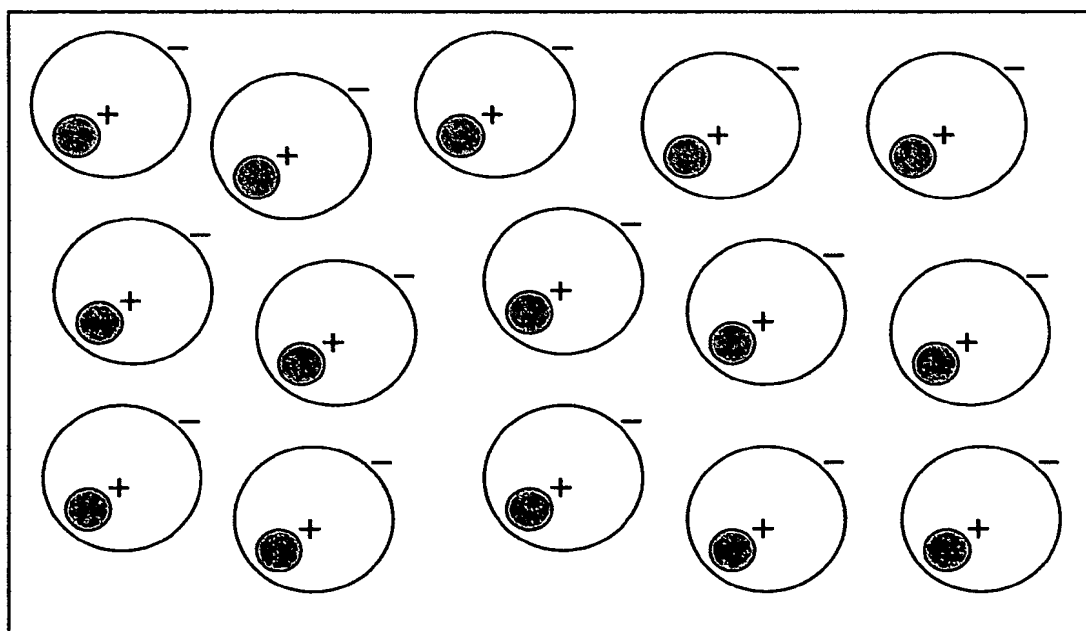
[図2]



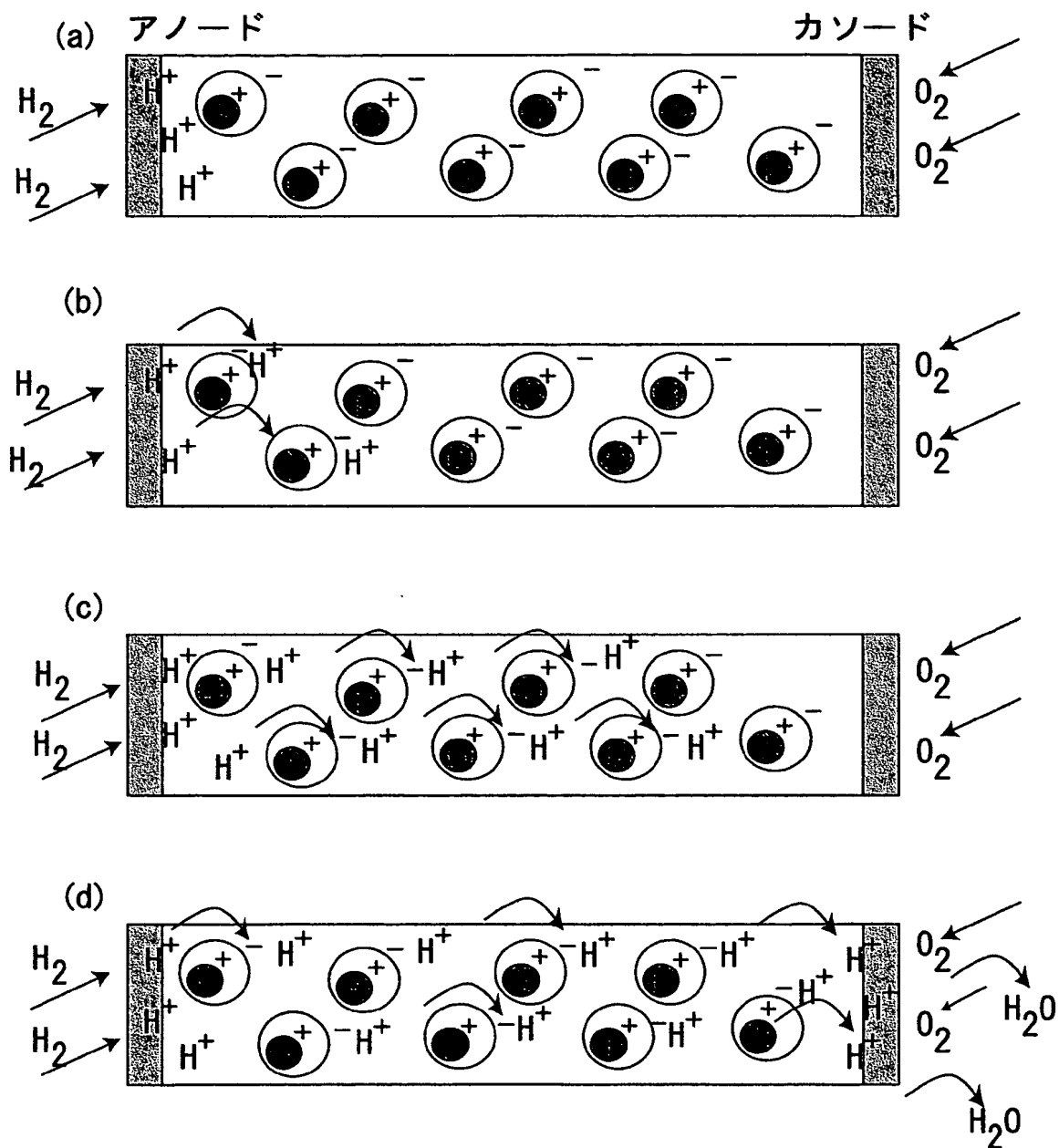
[図3]

(a) Na@C_{60} 

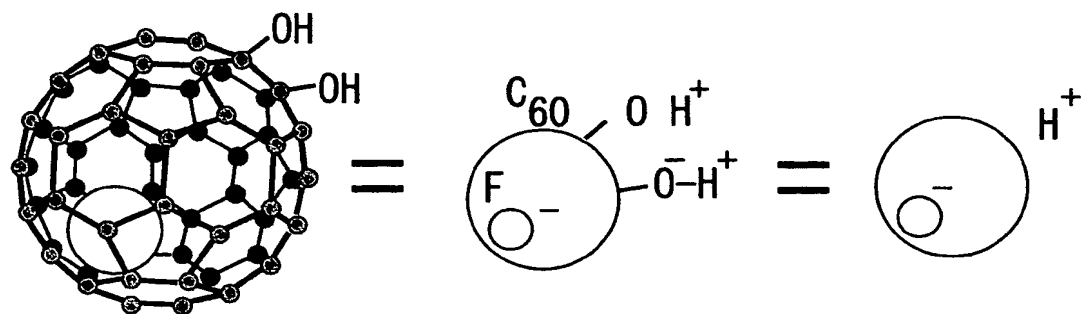
(b) 電解質膜



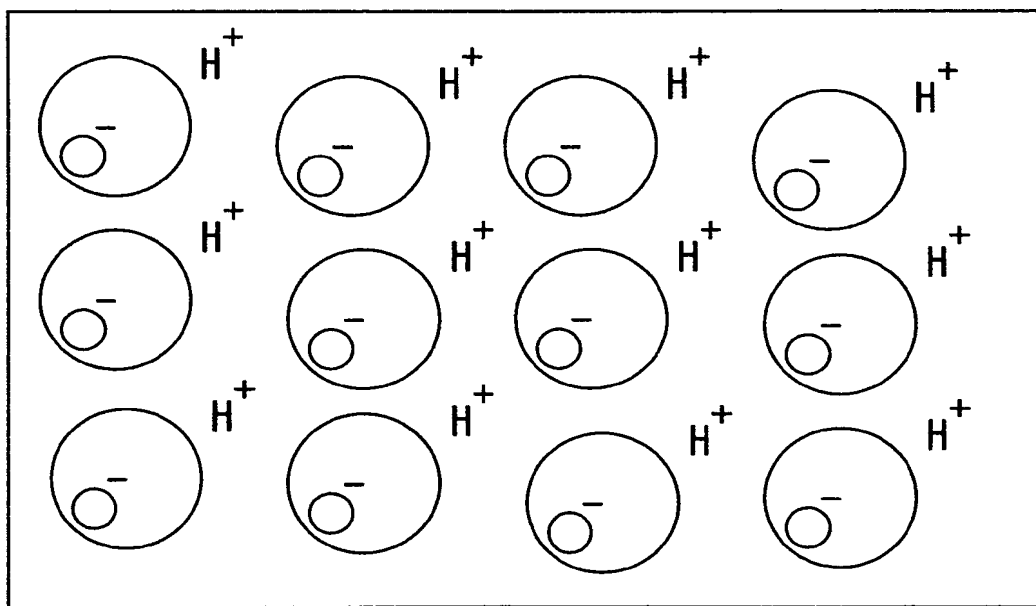
[図4]



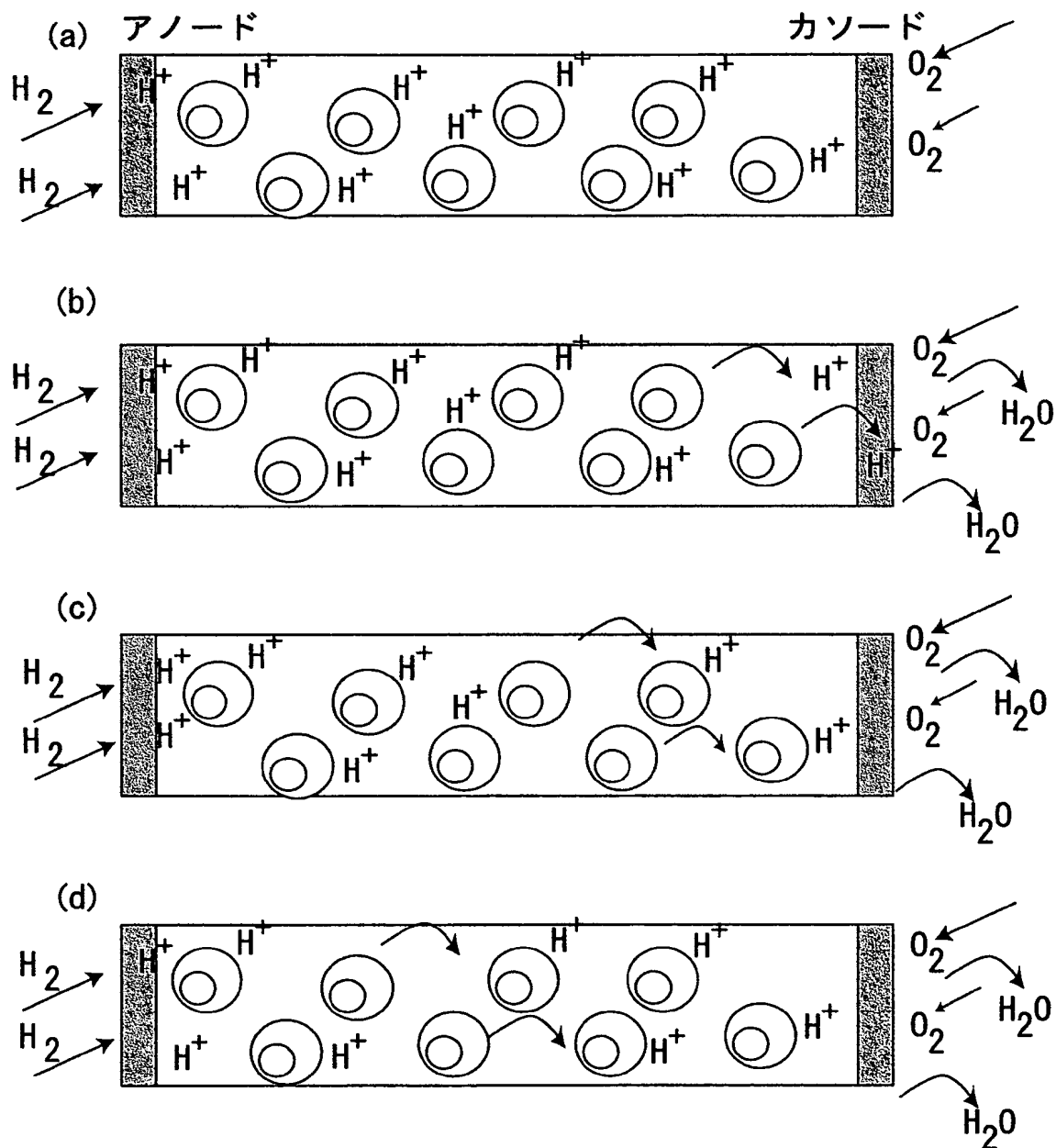
[図5]

(a) $F@C_{60}(OH)_2$ 

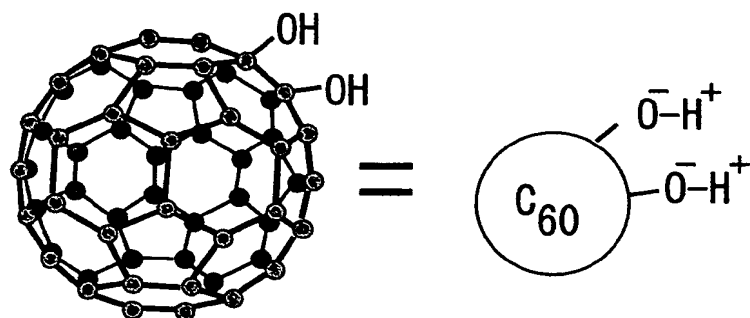
(b) 電解質膜



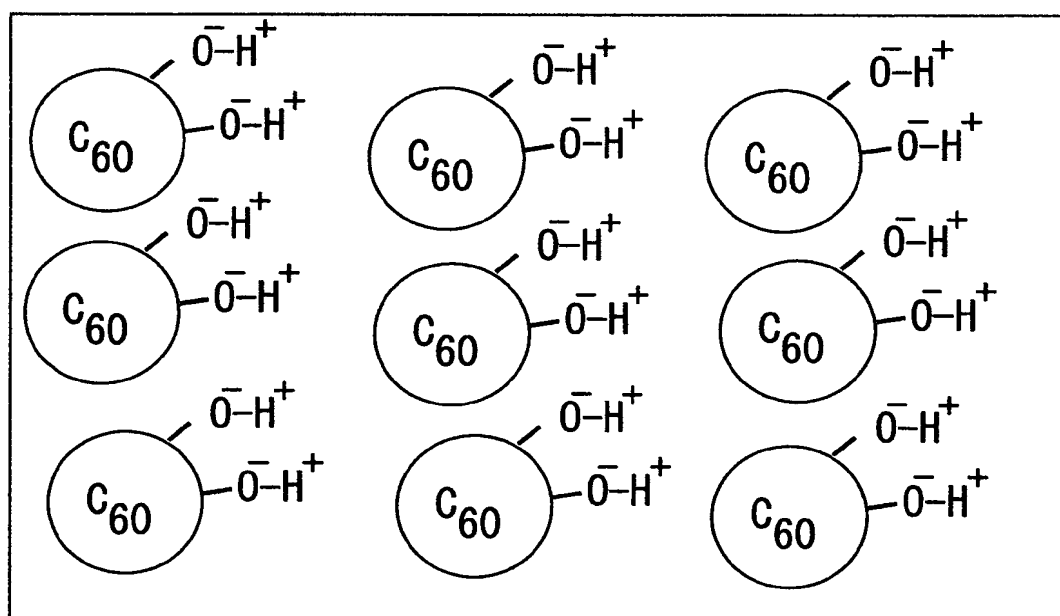
[図6]



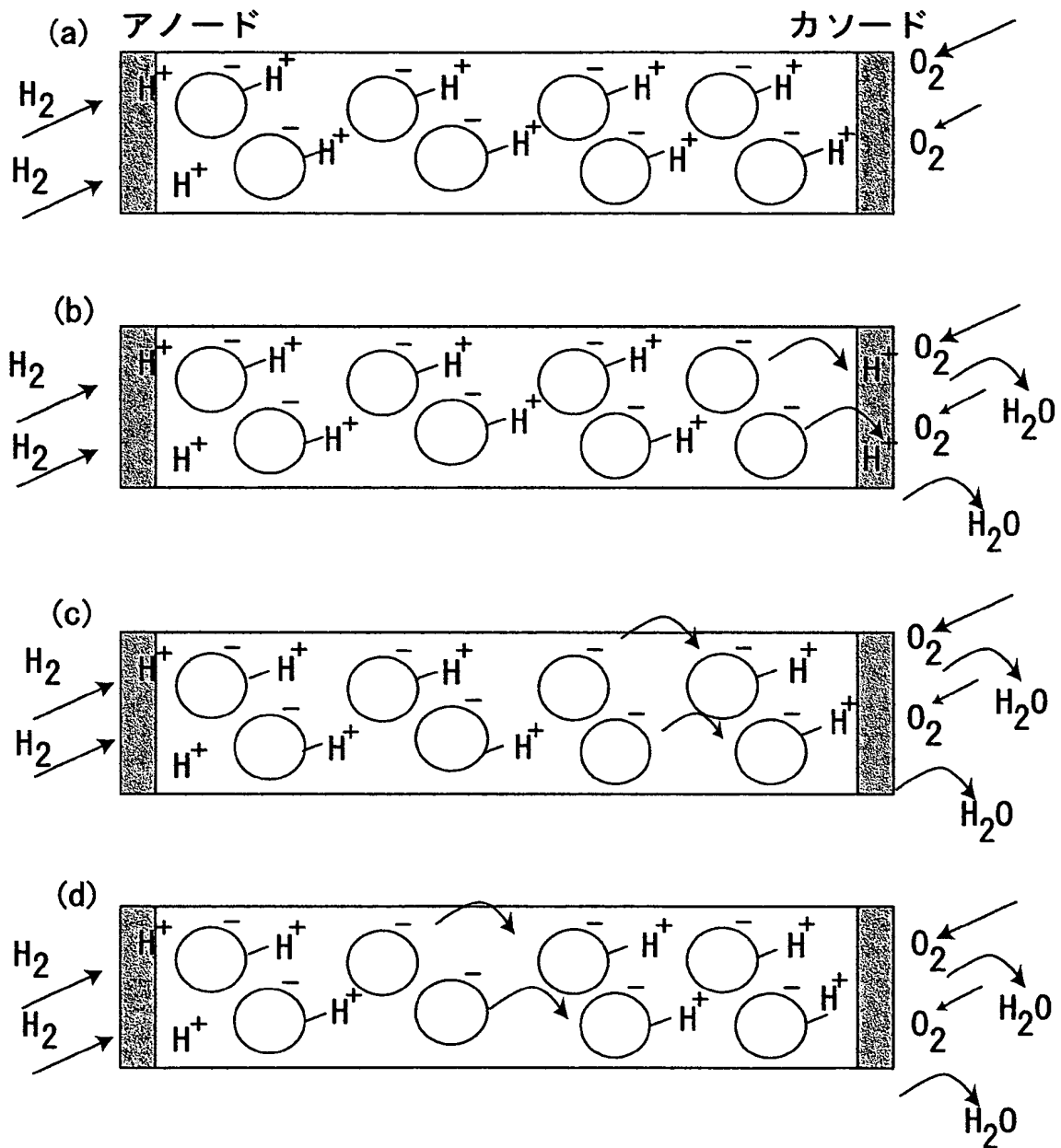
[図7]

(a) $C_{60}(OH)_2$ 

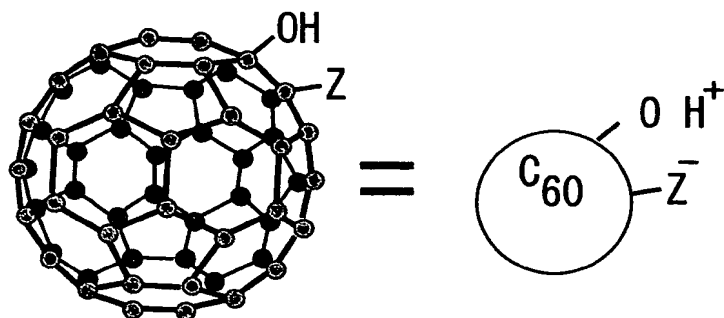
(b) 電解質膜



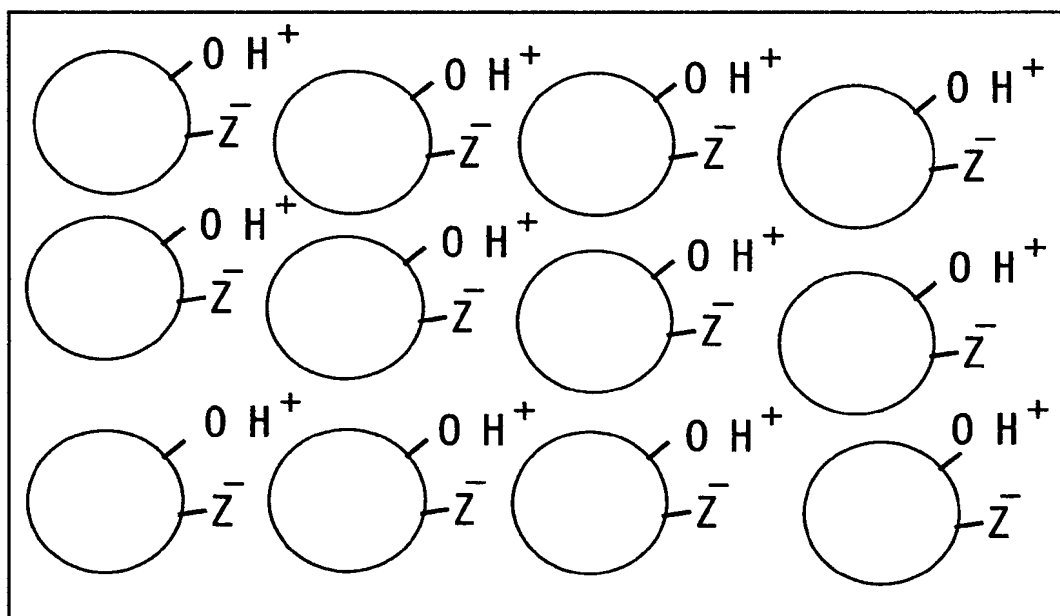
[図8]



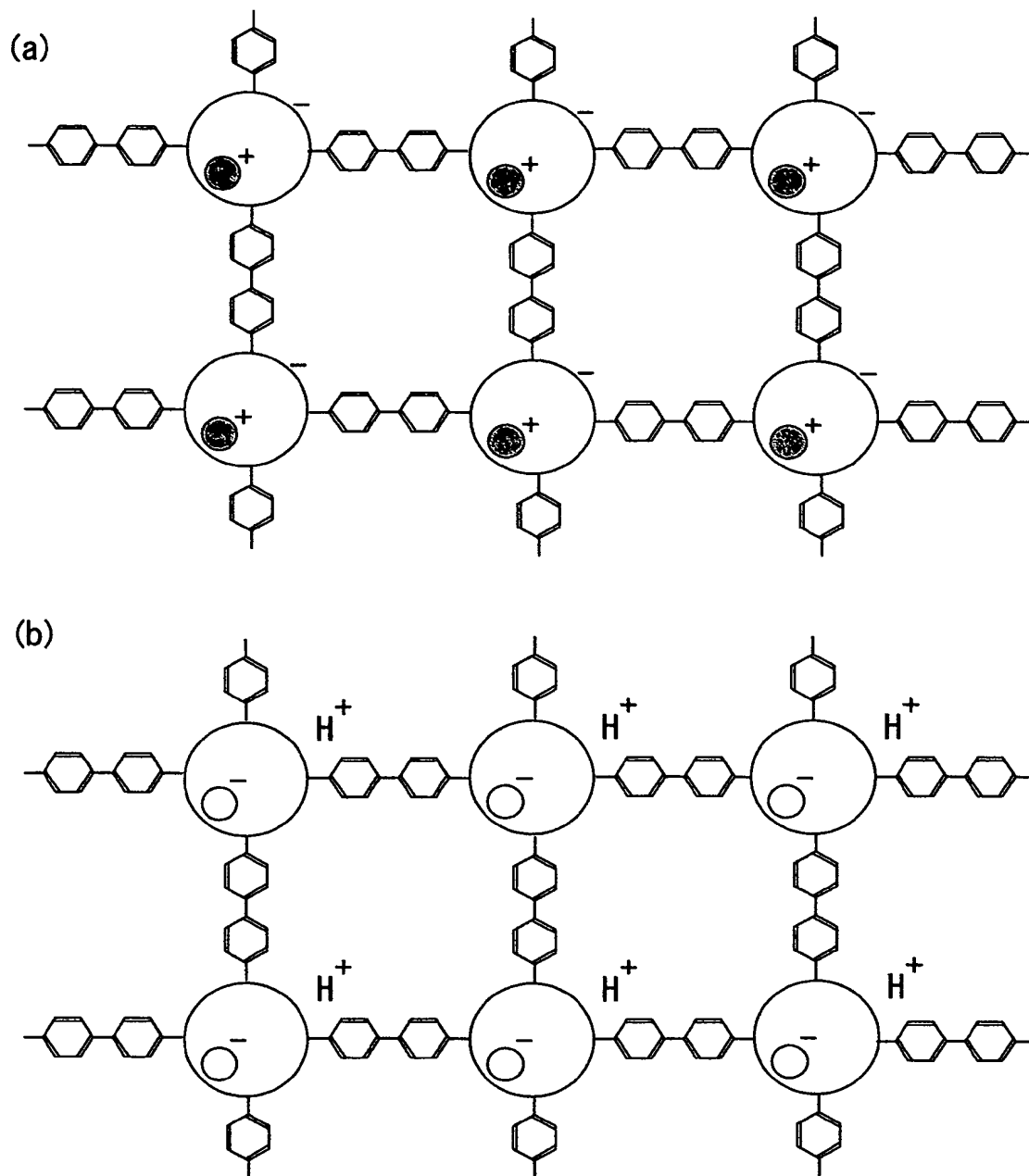
[図9]

(a) $C_{60}(OH)Z$ 

(b) 電解質膜

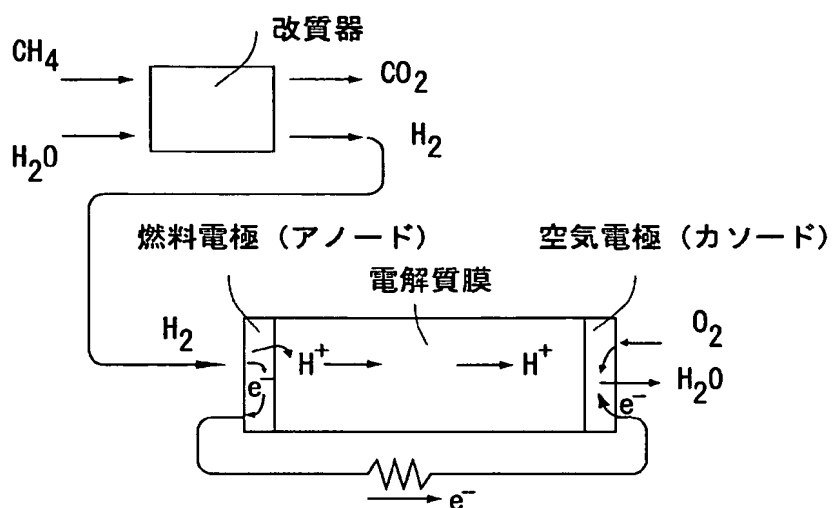


[図10]

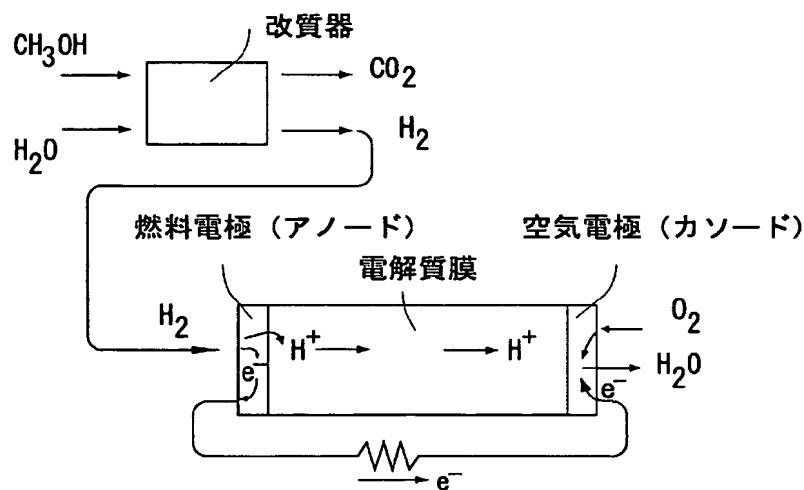


[図11]

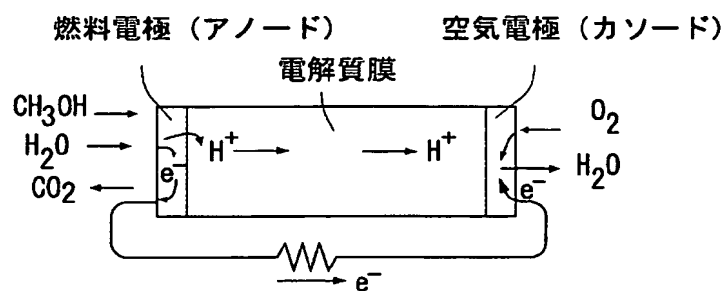
(a) 改質メタン型



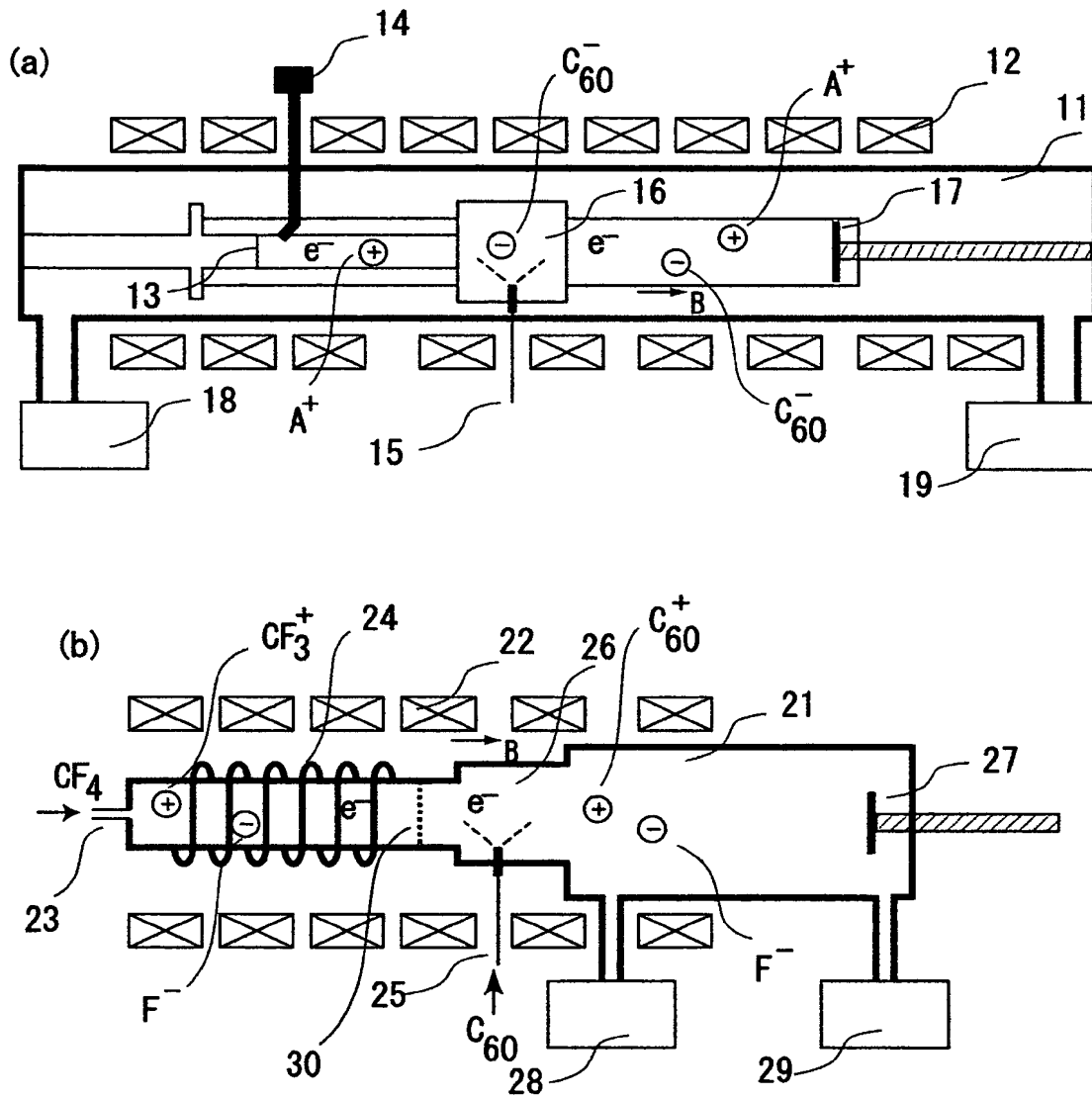
(b) 改質メタノール型



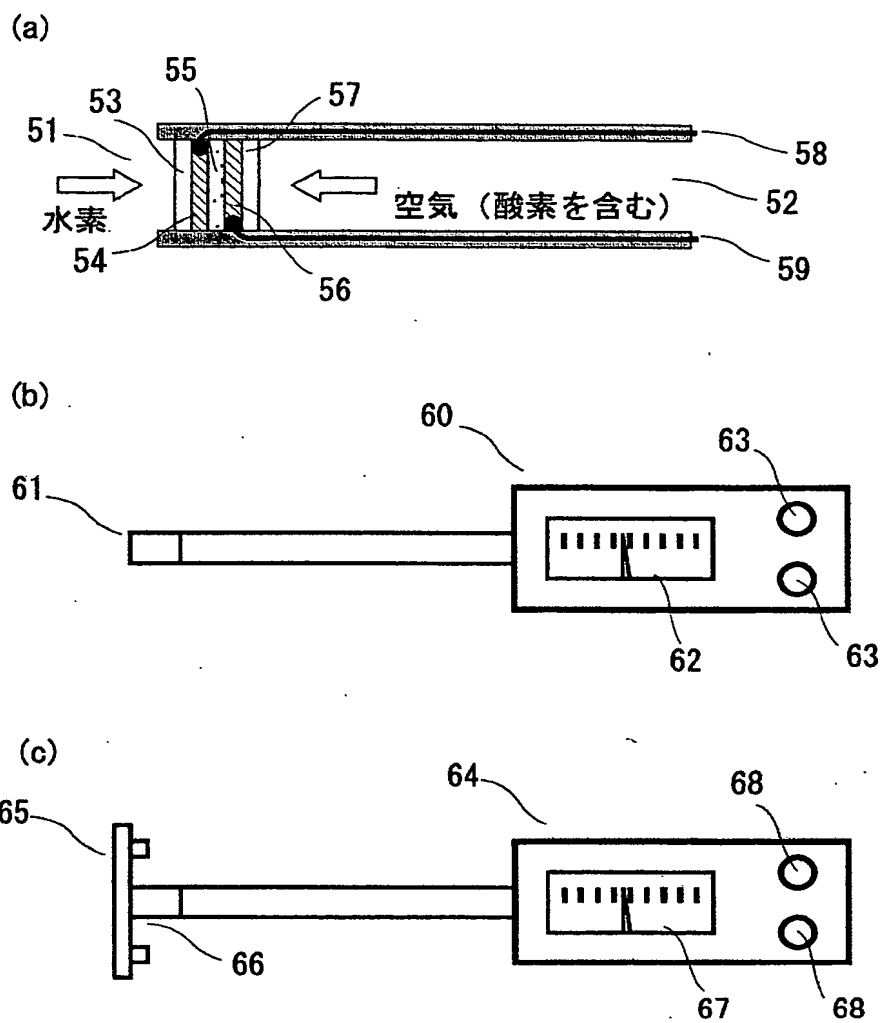
(c) ダイレクトメタノール型



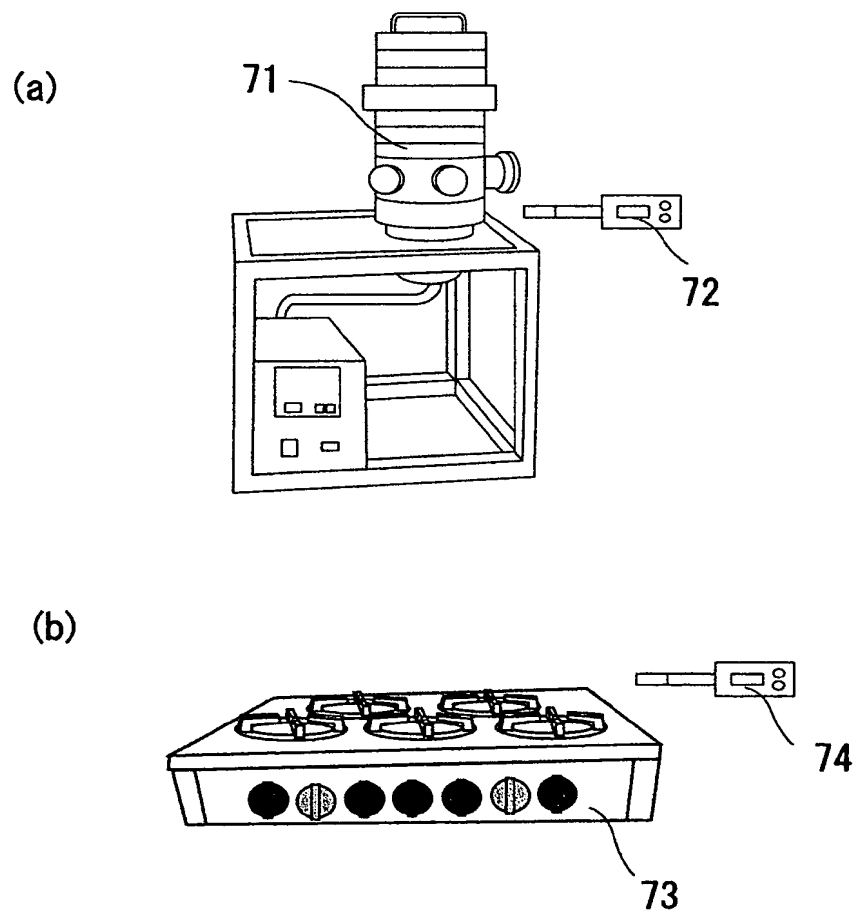
[図12]



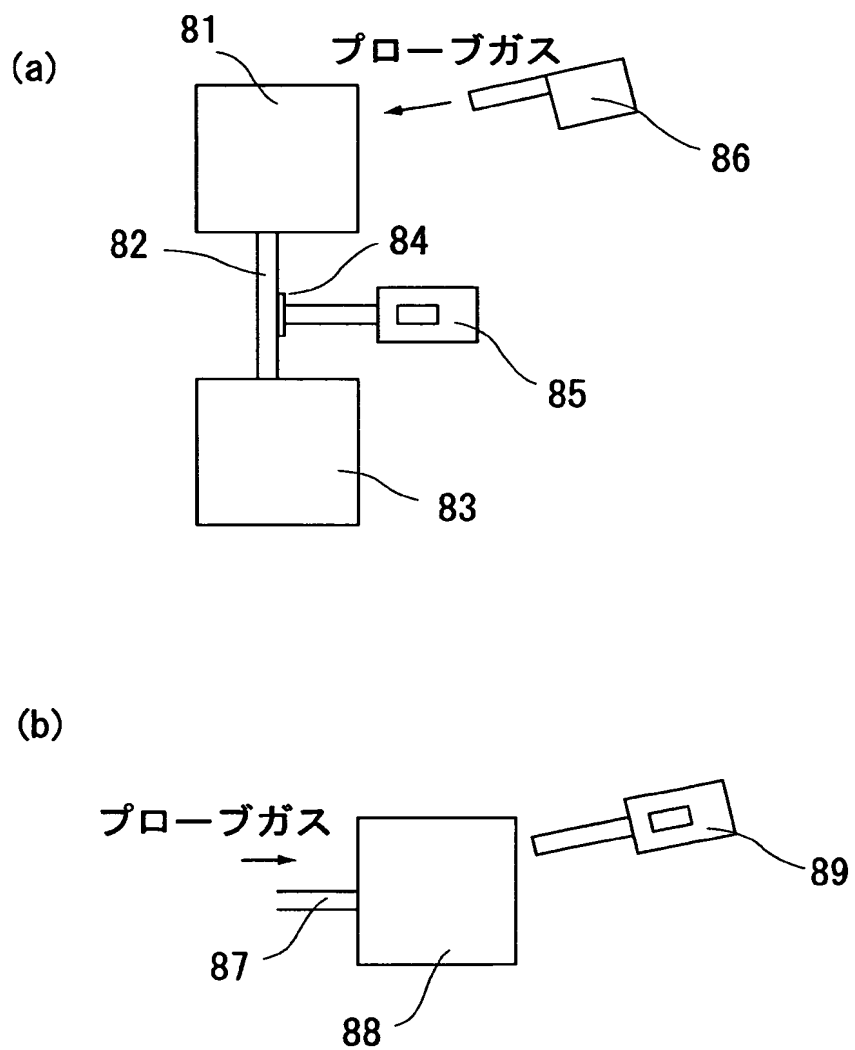
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C35/44, C08G61/02, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C35/44, C08G61/02, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-193861 A (Sony Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), & WO 2002/051782 A1 & EP 1354864 A1 & US 2004/062971 A1	1-10
A	PIETZAK, B. et al., Properties of endohedral N@C60, Carbon, 1998, Vol.36, No.5-6, pages 613 to 615	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2005 (24.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C35/44, C08G61/02, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C35/44, C08G61/02, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-193861 A (ソニー株式会社) 2002. 07. 10 & WO 2002/051782 A1 & EP 1354864 A1 & US 2004/062971 A1	1-10
A	PIETZAK, B. et al., Properties of endohedral N@C60, Carbon, 1998, Vol. 36 No. 5-6, p. 613-615	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
本堂裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443